

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-310126
 (43) Date of publication of application : 04. 11. 1994

(51) Int. Cl. H01M 4/02
 H01M 4/66
 H01M 10/40

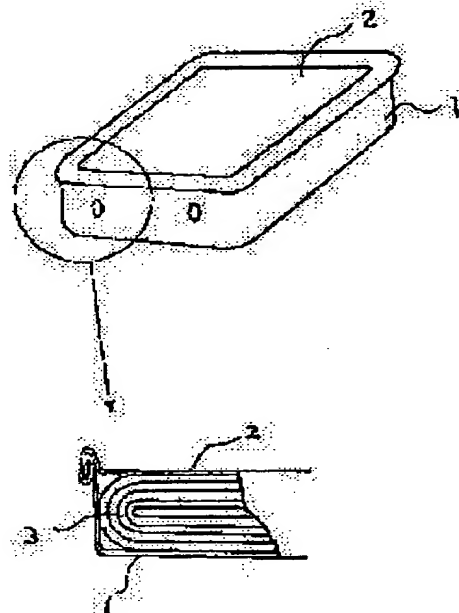
(21) Application number : 05-120862 (71) Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD
 (22) Date of filing : 23. 04. 1993 (72) Inventor : YOSHIDA HIROAKI
 TSUKAMOTO HISASHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an excellent cycle property at a high energy density by using a metallic foil made by forming an iron sesquioxide on the surface of an iron foil or an iron foil on which a nickel plating is given, as a negative electrode collector.

CONSTITUTION: A salt water is sprayed by a sprayer on a substrate of an electrolytic iron foil and it is left, and after forming an iron sesquioxide with a various thickness and area ratio is formed on the iron foil, it is washed and dried. An electrode is composed by applying a paste made by mixing an artificial graphite as an active material and a polyvinylidene fluoride as a binder in an N-methyl pyrrolidone on the substrate. An electrode group is formed by winding the belt form electrodes, minute porous membranes, and separators in an elliptical form. This electrode group 3 is combined with a battery case 1 and a battery case lid 2 to form a battery. When the area ratio of the iron sesquioxide is increased, the inner resistance of the battery is raised. Consequently, it is preferable to make the thickness of the iron sesquioxide 2 to 7 μm , and the area ratio 20 to 80%, when 20 μm of electrolyte iron foil is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-310126

(43)公開日 平成6年(1994)11月4日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01M 4/02
4/66
10/40

D
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平5-120862

(22)出願日

平成5年(1993)4月23日

(71)出願人

000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者

吉田 浩明

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72)発明者

塚本 寿

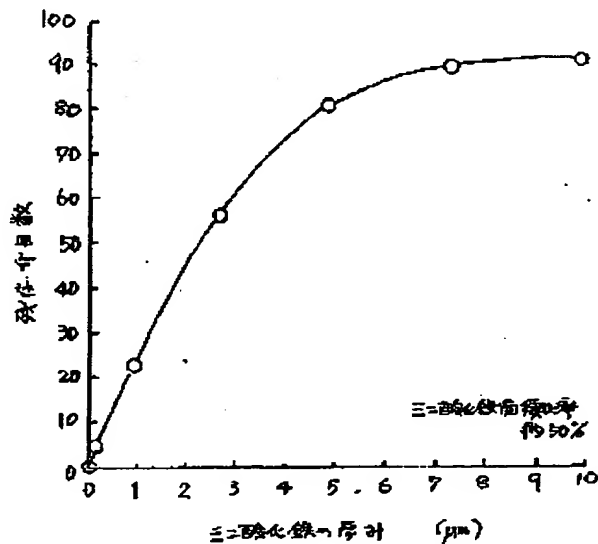
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【目的】活物質と基板との接着性の優れた負極板を得て、安価で生産性および電池特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【構成】鉄箔の表面に三二酸化鉄を形成してなる金属箔を負極集電体に用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】鉄箔の表面に三二酸化鉄を形成してなる金属箔を負極集電体に用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】ニッケルメッキを施した鉄箔の表面に三二酸化鉄を形成してなる金属箔を負極集電体に用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子機器の駆動用電源もしくはメモリ保持電源としての高エネルギー密度でかつ過充電に対しても高い安全性を有する非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】電子機器の急激なる小形軽量化に伴い、その電源である電池に対して小形で軽量化かつ高エネルギー密度で、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発への要求が高まっている。これら要求を満たす二次電池として、非水電解質二次電池が最も有望である。

【0003】非水電解質二次電池の負極活物質は、金属リチウムをはじめとしてリチウムの吸蔵・放出が可能なLi-AI合金や炭素材料など種々のものが検討されているが、なかでも炭素材料は、安全性が高くかつサイクル寿命の長い電池が得られるという利点がある。

【0004】非水電解質二次電池の正極活物質には、二硫化チタンをはじめとしてリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、スピネル型リチウムマンガン酸化物、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものが検討されている。なかでも、リチウムコバルト複合酸化物(Li_xCoO₂)、リチウムニッケル複合酸化物、およびスピネル型リチウムマンガン酸化物(Li_xMn₂O₄)は、4V(vs. Li/Li⁺)以上の高い電位で充放電を行うため、正極として用いることで高い放電電圧を有する電池が実現できる。

【0005】リチウム塩には、過塩素酸リチウム、三フッ化トリメタンスルホン酸リチウム、六フッ化リン酸リチウムなどが一般に用いられている。なかでも六フッ化リン酸リチウムは、安全性が高くかつ溶解させた電解液のイオン導電率が高いという理由から近年盛んに用いられるようになってきた。

【0006】負極板は、カーボンと結着剤と溶剤とを混合したペーストを銅箔やニッケル箔などの基板上に塗布し乾燥することによって製造される。結着剤には耐酸化性および耐有機溶剤性に優れたポリフッ化ビニリデンなどのフッ素含有樹脂が用いられている。しかし、フッ素含有樹脂は金属基板との接着性に乏しいため活物質と金属基板とが剥離しやすいという問題があった。活物質の基板からの剥離は、生産性の低下の他に電池性能へも悪影響を及ぼす。

【0007】そこで従来は、結着剤量を増やして金属基板との接着性を高めたり、金属基板表面をエッチングや機械的研磨により粗面化し、アンカー効果による接着性の向上を試みることでこれら問題の解決をおこなってきた。

【0008】しかし、前者の方法では電極中の活物質充填密度が低くなるという問題が生じた。後者のエッチングによる方法ではコストが高くなるという問題が生じ、機械的研磨による方法では傷で箔基板の切断が起こりやすくなるという問題が生じた。そこで、活物質と基板との接着性の優れた負極板を使用する安価で生産性および電池特性に優れた非水電解質二次電池が求められてきた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、鉄箔の表面に三二酸化鉄を形成してなる金属箔を負極集電体に用いることで上記問題点を解決しようとするものである。さらに、ニッケルメッキを施した鉄箔の表面に三二酸化鉄を形成してなる金属箔を負極集電体に用いることで本発明の効果より高めるものである。

【0010】

【作用】フッ素含有樹脂と金属基板との接着性を高めるため、金属箔の表面に凸部を形成することを試みた。メッキによる方法、樹脂を島状に吹き付ける方法、鉄箔を塩水処理して表面に三二酸化鉄を形成させる方法などを検討した結果、接着性およびコスト面で鉄箔の表面に三二酸化鉄を形成する方法が最も有利であった。さらに鉄は、銅の約20%と極めて安価な材料であるので、コスト上本質的に有利である。鉄箔の厚さが35μm以下になると、圧延鉄箔に比較して電解鉄箔がより安価となる。

【0011】しかし、三二酸化鉄の面積比率が大きくなるとともに接着性は向上するが、電池の内部抵抗が上昇するという問題が生じた。これは、三二酸化鉄が絶縁体であるため、活物質と基板との電子パスを遮断するためである。そこで、島状に三二酸化鉄を形成させる方法を検討したが、高い精度で面積比率をコントロールは困難であった。表面にニッケルメッキを施した電解鉄箔を用いたところ、メッキのピンホール部に凸部が形成されるため、メッキ厚の調整により三二酸化鉄の面積比率をコントロールする事が可能であることがわかった。また、ニッケルメッキによって電極の耐過放電特性が銅箔に比較して向上することなどの作用もある。この結果、本発明の非水電解質二次電池は、安価で生産性に優れ、耐過充電性能にも優れたものとなった。

【0012】

【実施例】以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明する。

【0013】金属板と活物質との接着性を、JIS規格に基づいて試験した。基板には、厚み20μmの電解鉄

箔を用いた。三酸化鉄の形成は、基板に霧吹きて塩水を吹き付け放置し、種々の厚みおよび面積比率の三酸化鉄を鉄箔上に形成後、純粋で洗浄乾燥したものを用いた。電極は、活物質の人造黒鉛（平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 、87重量部）と結着剤のポリフッ化ビニリデン粉末（13重量部）とをN-メチルピロリドン中で混合してペースト化し、上記基板上に片面厚さ $110\mu\text{m}$ 塗布して得た。

【0014】試験は、カッターナイフで基板上に $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 升の基盤目を100個つくり、その上に粘着テープ（住友スリーエム株式会社製：商品名「スコッチメンディングテープ810」）を張り付け、はがした後剥離せずに残存している升目を数えた。上記試験結果を図1および図2にまとめた。

【0015】図に示した結果から明らかなように、金属箔表面に三酸化鉄を形成する場合、三酸化鉄の厚さは $0.1\mu\text{m}$ 以上、面積比率は5%以上であれば接着力が向上する。しかし、三酸化鉄が厚くなるすぎると基板の強度は低下するため、三酸化鉄の厚みは基板厚みの50%以下とするのが好ましい。

【0016】上記電極を用いて下記に示す方法で作製した電池の内部抵抗を図3に示す。三酸化鉄の面積比率が大きくなると、電池の内部抵抗が上昇する。上記の結果、 $20\mu\text{m}$ の電解鉄箔を用いる場合三酸化鉄の厚みは $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、面積比率5~90%、より好ましくは、三酸化鉄の厚みは $2\sim 7\mu\text{m}$ 、面積比率20~80%となる。

【0017】本発明の非水電解質二次電池（A）を図4に示す。この電池は、厚みが7.8mm、幅が40mm、長さが48mmの角型リチウム二次電池である。電池ケース1および電池ケース蓋板2は、60ミクロンのポリプロピレンフィルム3で両面をコーティングした銅板（厚み 0.22mm ）を絞り加工して製作した。

【0018】正極板は、活物質のコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 、平均粒径 $8\mu\text{m}$ 、91重量部）、導電助材のケッチェンブラック（1重量部）および結着剤のポリフッ化ビニリデン粉末（8重量部）をN-メチルピロリドン中で混合してペースト化し $20\mu\text{m}$ の圧延アルミニウム箔（正極集電体）に片面が $130\mu\text{m}$ になるように両面塗布して得た。

【0019】負極板は、活物質の人造黒鉛（平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 、87重量部）と結着剤のポリフッ化ビニリデン粉末（13重量部）とをN-メチルピロリドン中で混合してペースト化し、厚み約 $5\mu\text{m}$ の三酸化鉄を約50%の面積比率で表面に形成した厚さ20ミクロンの電解鉄箔（負極集電体）上に片面厚さ $110\mu\text{m}$ に両面塗布して得た。これら帯状の電極と微多孔膜セパレータ（厚さ $25\mu\text{m}$ ）とを楕円状に巻回して電極群3を形成した。

【0020】前記電極群の電極端子を電池端子と接続し

た。そして、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートとジェチルカーボネートとを2:2:1の体積比で混合した溶媒に六フッ化リン酸リチウムを0.9モル/リットル、過塩素酸リチウムを0.1モル/リットル溶解させた電解液を注入後、二重巻締め方式により封口した。この電池は、平均放電電圧が3.7Vで放電容量が1000mAhである。

【0021】つぎに前記実施例の電池（A）で用いた負極集電体の電解鉄箔を両面に $1\mu\text{m}$ のニッケルメッキを施し、厚み約 $5\mu\text{m}$ の三酸化鉄を約50%の面積比率で形成した電解鉄箔とした以外は、電池（A）と同様なリチウム二次電池を作成した。これを、本発明の電池（B）とする。また、比較のために前記実施例の電池（A）で用いた負極集電体を厚み $20\mu\text{m}$ の電解鉄箔とした以外は、電池（A）と同様なリチウム二次電池を製作した。これを従来の電池（ア）とする。

【0022】次に、これらの電池を電流100mAで端子電圧が4.1Vになるまで充電し、その後電流500mAで端子電圧2.7Vまで放電する充放電サイクル試験を温度 25°C で100サイクル行った。初期放電容量に対する100サイクル後の放電容量保持率を表1示す。

【0023】

【表1】

電池	容量保持率(%)
A	92
B	95
ア	65

従来の電池（ア）の放電容量が低下しているのに対して、本発明による電池（A）および（B）は、ほとんど放電容量が低下していないことがわかる。試験後電池を分解したところ、本発明電池（A）および（B）は試験前と変化が見られなかったが、比較電池（ア）では負極活物質が基板から剥離しているのが見られた。

【0024】なお、上記実施例では負極活物質として人造黒鉛を用いる場合を説明したが、天然黒鉛、気相成長炭素、球状黒鉛などリチウムイオンを吸蔵するものであれば種々の炭素材料を単独もしくは混合して用いることができる。

【0025】また、上記実施例では正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を用いる場合を説明したが、リチウムニッケル複合酸化物やスピネル型リチウムマンガニ酸化物（ LiMn_2O_4 ）などの種々のものを用いることができる。

【0026】鉄箔についても特に限定されない。電解鉄箔の他に圧延鉄箔を用いた場合も同様な効果が得られる。また圧延箔の場合は、圧延加工性および電子導性を向上するために、鉄と他種金属（銅など）との合金を用いても良い。厚みは、電池のエネルギー密度を考慮す

ると5~35 μ mの金属箔を用いるのが好ましい。

【0027】さらに、リチウムイオン伝導性物質である電解液や固体のイオン導電体も基本的に限定されず、従来の有機電解液二次電池に用いられているものを用いることができる。たとえば、有機溶媒としては非プロトン溶媒であるエチレンカーボネイトなどの環状エステル類およびテトラヒドロフラン、ジオキソランなどのエーテル類があげられ、これら単独もしくは2種以上を混合した溶媒を用いることができる。固体のイオン導電体としては、リチウムイオン伝導性を有するものであれば用いることができる。その代表的なものとして、ポリエチレンオキサイドなどがあげられる。

【0028】また、電解質も基本的に限定されるものではない。たとえば、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 などの1種以上を用いることができる。

【0029】

【発明の効果】上述したごとく、鉄箔の表面に三二酸化鉄を形成してなる金属箔およびニッケルメッキを施した*

*鉄箔の表面に三二酸化鉄を形成してなる金属箔を負極集電体に用いることで活物質と基板との接着性が向上するとともに、電池特性が向上する。したがって、高エネルギー密度でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池が安価に供給でき、その工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における金属板と活物質との接着性を示す図。

【図2】本発明の実施例における金属板と活物質との接着性を示す図。

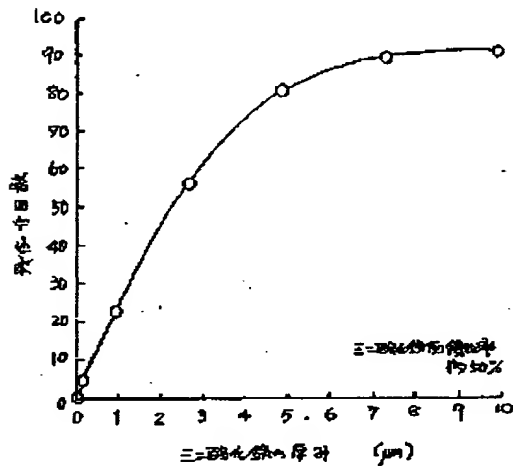
【図3】本発明の実施例における電池の内部抵抗を示す図。

【図4】本発明の非水電解質二次電池を示した図。

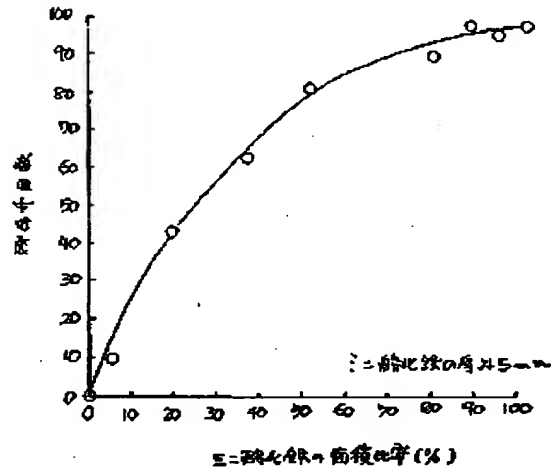
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 ケース蓋板
- 3 電極群

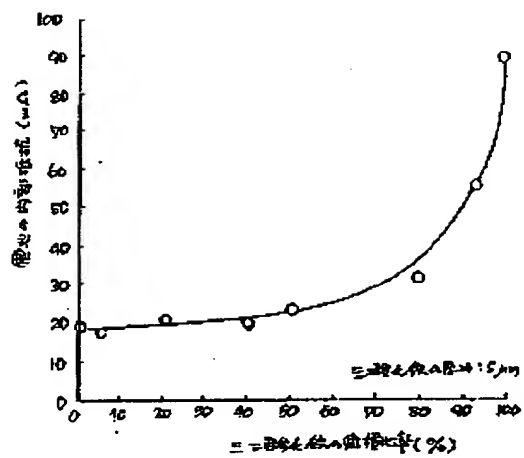
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

